

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 5 月 15 日 (15.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/039744 A1(51) 国際特許分類⁷: B01J 23/88, 27/132,
C07C 27/14, 45/35, 47/22, 51/25, 57/05

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/11703

(22) 国際出願日: 2002 年 11 月 8 日 (08.11.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-343440 2001 年 11 月 8 日 (08.11.2001) JP

特願2001-344428 2001 年 11 月 9 日 (09.11.2001) JP

特願2001-349145

2001 年 11 月 14 日 (14.11.2001) JP

特願2001-356555

2001 年 11 月 21 日 (21.11.2001) JP

特願2001-356573

2001 年 11 月 21 日 (21.11.2001) JP

特願2001-364253

2001 年 11 月 29 日 (29.11.2001) JP

特願2001-369808 2001 年 12 月 4 日 (04.12.2001) JP

特願2001-371232 2001 年 12 月 5 日 (05.12.2001) JP

特願2001-372383 2001 年 12 月 6 日 (06.12.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 勅使河原 力 (TESHIGAHARA, Isao) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四

日市市 東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP).
嘉糠 成康 (KANUKA, Nariyasu) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県 四日市市 東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 岩倉 具敦 (IWAKURA, Tomoatsu) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県 四日市市 東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP).

(74) 代理人: 鎌田 文二, 外 (KAMADA, Bunji et al.); 〒542-0073 大阪府 大阪市 中央区日本橋一丁目 18 番 1 2 号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITE OXIDE CATALYST AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 複合酸化物触媒及びその製造方法

(57) Abstract: A composite oxide catalyst for the oxidation of an olefin containing Mo and Bi as essential components, characterized in that it has a specific surface area of 5 to 25 m²/g and a pore volume of 0.2 to 0.7 cc/g, and has a pore diameter distribution wherein the volume of the pores having a pore diameter of 0.03 to 0.1 μ m accounts for 30 % or more of the total pore volume, the volume of the pores having a pore diameter of 0.1 to 1 μ m accounts for 20 % or more of the total pore volume, and the volume of the pores having a pore diameter of less than 0.03 μ m is 10 % or less of the total pore volume; a composite oxide catalyst for use in the vapor phase catalytic oxidation of acrolein or methacrolein or the like which comprises Mo, Bi and a halogen; either of the above two composite oxide catalysts which comprises Mo, Bi, Fe, Si and an element selected from alkali metals and thallium, and optionally Co, Ni, Mg, Ca, Zn, Ce, Sm, a halogen, B, P, As and W; a method for preparing any of the above composite oxide catalysts; and a method for using any of the above composite oxide catalysts.

[続葉有]

WO 03/039744 A1



(57) 要約:

Mo、Biを必須成分として含むオレフィン酸化用複合酸化物触媒で、比表面積 $5 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.2 \sim 0.7 \text{ cc/g}$ 、細孔径分布において細孔径直径 $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$ に存在する細孔の細孔容積が全細孔容積の30%以上、細孔径直径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ に存在する細孔のそれが20%以上、細孔径直径 $0.03 \mu\text{m}$ 未満に存在する細孔のそれが10%以下である。Mo、Bi、ハロゲンを必須成分として含むアクロレイン又はメタクロレイン気相接触酸化などに使用する複合酸化物触媒。上記いずれかの性質を有し、かつ、Mo、Bi、Fe、Si、アルカリ金属かタリウムを必須成分とし、Co、Ni、Mg、Ca、Zn、Ce、Sm、ハロゲン、B、P、As、Wを任意成分として含む複合物酸化物触媒とその製造方法と使用方法。

明 細 書

複合酸化物触媒及びその製造方法

技術分野

この発明は、プロピレン、イソブテン又はターシャリーブタノールからアクロレイン又はメタクロレインを製造する気相接触酸化反応、プロピレン又はイソブテンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する気相接触アンモ酸化反応、及びブテンからブタジエンを製造する気相接触酸化的脱水素反応等の選択的反応に用いられる複合酸化物触媒及びその製造方法に関する。

従来技術

プロピレン、イソブテン又はターシャリーブタノールからアクロレイン又はメタクロレインを製造する気相接触酸化反応、プロピレン又はイソブテンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する気相接触アンモ酸化反応、及びブテンからブタジエンを製造する気相接触酸化的脱水素反応等の選択的反応において、Mo-B系複合酸化物触媒が有用な触媒であることは良く知られており、工業的にも広く実用化されている。

これら各種反応におけるMo-B系複合酸化物の組成及び製造法に関する特許文献としては、特公昭39-3670号公報、同48-1645号公報、同48-4763号公報、同48-17253号公報、同49-3498号公報、同55-41213号公報、同56-14659号公報、同56-23969号公報、同56-52013号公報、同57-26245号公報、特開昭48-503号公報、同48-514号公報、同48-52713号公報、同48-54027号公報、同48-57916号公報、同55-20610号公報、同55-47144号公報、同55-84541号公報、同59-76541号公報、同60-122041号公報等の多くの公報が知られている。

これらのうち、特開昭55-47144号公報及び特開昭59-76541号公報に、複合酸化物触媒を製造する際にあらかじめMo-BまたはW-Bを製造することが開示されていることを除けば、他のものはいずれもBiの原料として実施例において硝酸ピスマスを使用するものであり、それぞれの説明中においてBi原料として水溶性の

ビスマス化合物即ち硝酸ビスマスまたは水酸化物を推奨している。これらに記載の触媒は、複合酸化物触媒内でのBiの均一分散を考えれば合理的な処方と考えられるが、十分な触媒性能が得られていない。

また、これらに記載の触媒は、いずれも触媒構成成分又は担体としてケイ素を含有している。このケイ素の供給源化合物としては、一般的にシリカゾルやシリカゲルが用いられている。

ケイ素原料を添加前に修飾する方法としては、特開平11-179206号公報に、pHが5以下のシリカゾルを使用し、シリカゾルを添加後のスラリーを酸性領域で調製する方法が開示されている。

また、特公昭49-3498号公報、特開昭48-503号公報、同48-514号公報等には、ヒュームドシリカをケイ素原料とする触媒が開示されている。このヒュームドシリカは、ケイ素を含む揮発性化合物を気相で反応することによりつくられる微粒子状無水シリカであり、シリカゲル、ホワイトカーボン、水ガラス加水分解によってつくられるものとは異なった性質を持っている。

これら従来技術では触媒活性成分をより有効に利用することを目的の一つとしてシリカゾル、シリカゲルまたはヒュームドシリカが添加されており、それなりの成果を達成していると考えられる。

しかしながら、上記のシリカゾル、シリカゲルまたはヒュームドシリカ等を使用した触媒は、高収率発現の点で今だ不十分であり、更なる触媒性能の向上が望まれる。

また、特公平5-87300号公報には、Naを固溶した次炭酸ビスマスをBi原料として用いる複合酸化物触媒が開示され、特公平6-13096号公報には、Mg, Ca, Zn, Ce, Smのいずれかを固溶した次炭酸ビスマスをBi原料として用いる複合酸化物触媒が開示され、特公平6-13097号公報には、Mg, Ca, Zn, Ce, SmのいずれかとNaとを固溶した次炭酸ビスマスをBi原料として用いる複合酸化物触媒も開示されている。

上記のように、プロピレンの接触気相酸化反応によりアクロレイン（さらに有効成分としてのアクリル酸も）を高収率で製造するために種々の触媒が提案されている。それらは、主として触媒を構成する成分及びその比率の選択にかかわるものであるが、中には、触媒の物性の選択やその再現性ある製法に関するものもある。

特に、後者においてはオレフィンの酸化やアンモオキシデーション反応に使用されるモリブデン(Mo)、ビスマス(Bi)及び鉄(Fe)を含有する複合酸化物触媒に関

しても、表面積、細孔容積、細孔径などの触媒物性について少なからず提案があるが、いまだ満足すべき水準にあるものは見出されていない。

例えば、表面積に関するものとしては、特公昭47-21081号、特公昭52-10434号、特公昭53-5632号、特公昭55-36384号、特公昭56-24658号、特公昭56-28180号、特公昭58-29139号、特開昭48-26690号などの公報に1~50 m²/gの範囲で種々記載されている。しかしながら、これら表面積を特定したものも、反応温度が高いにも拘らず活性が低かったり、あるいはアクロレインの選択率が低かったりで工業触媒として必ずしも十分なものではない。

また、細孔容積に関するものとしては、特開昭57-119837号公報に開示されたものがあり、細孔容積として0.2~0.4 cc/gが好ましいと記載されているが、その実施例はアンモオキシデーションでの開示である。

また、細孔径に関しては、特開昭57-119837号公報に平均細孔半径2000 Å以上が好ましいとの開示があり、特公昭58-113141号公報に細孔径としては100 Åより小さい直径のものは3%未満である必要があるという開示があるが、これらの公報で開示されている触媒はいずれも活性が低く、プロピレン酸化により高収率でアクロレイン及びアクリル酸を製造するための工業触媒としての性能は具備していない。

ところで、これらの反応に用いられる触媒は、石油資源の有効活用及び上記の各反応における工程の合理化の観点から、少しでも高い触媒性能が求められる。すなわち、原料転化率や選択率が0.1%向上すると、得られる生成物の量は、数百~数千トンのレベルで増加する。したがって、原料転化率や選択率等の触媒性能の向上は、たとえ少しの向上であっても、石油資源の有効活用や工程の合理化に大幅に寄与する。

発明の目的

そこで、この発明は、プロピレン、イソブテン又はターシャリーブタノールからアクロレイン又はメタクロレインを製造する気相接触酸化反応、プロピレン又はイソブテンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する気相接触アンモ酸化反応、及びブテンからブタジエンを製造する気相接触酸化的脱水素反応等の選択的反応に用いられる触媒として、原料転化率や選択率等の触媒性能がより向上した触媒を提供することを目的とする。

発明の構成

以下、この発明の詳細を説明する。

なお、モリブデン (Mo)、ビスマス (Bi)、ケイ素 (Si)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、亜鉛 (Zn)、セリウム (Ce)、サマリウム (Sm)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、タリウム (Tl)、ホウ素 (B)、リン (P)、ヒ素 (As)、タングステン (W)、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) の各元素は、適宜、それぞれカッコ内の元素記号を用いて表記する。

<触媒の比表面積、細孔容積、細孔径分布>

本願の発明者らは、まず、触媒物性は、従来技術において開示されているような触媒の表面積のみ、細孔容積のみ、あるいは細孔径分布のみによって決定されるものではなく、モリブデンおよびビスマスを含有するオレフィン酸化用の複合酸化物触媒、特にプロピレンからアクロレインおよびアクリル酸を製造するための触媒において、触媒の比表面積、細孔容積、細孔径分布の三者を統合的に決定することにより、活性が高く、目的物質の生成量の選択性に優れた触媒が得られることを見出したのである。

即ち、モリブデンおよびビスマスを必須成分として含むオレフィン酸化用、特にプロピレンを酸化してアクロレイン及びアクリル酸を製造するための複合酸化物触媒触媒においては、その比表面積が $5 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、その細孔容積が $0.2 \sim 0.7 \text{ cc/g}$ の範囲内にあり、かつ、その細孔径分布において細孔径（直径）が、 $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$ に存在する細孔が占める細孔容積が全細孔容積の内の 30% 以上、好ましくは $45 \sim 80\%$ の範囲、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ に存在する細孔が占める細孔容積が全細孔容積の内の 20% 以上、好ましくは $25 \sim 60\%$ の範囲である場合に、活性、選択性ともに高められた触媒が得られる。通常、孔径が小さい方の細孔は比表面積及び細孔容積への寄与は大きい、活性及び有効反応生成物への選択性に寄与するためには小さい細孔径のものだけでは不十分であり、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ に分布する細孔が共存することにより触媒性能が向上する。

なお、ここでいう比表面積は、窒素吸着による BET 法で測定される、触媒単位重量あたりの表面積であり、細孔容積及び細孔径（直径）分布は、水銀圧入法によるポロジメーターで測定される、触媒単位重量あたりの細孔の直径と細孔容積及びその分布である。

<ハロゲンの導入>

この発明の複合酸化物触媒は、Mo、Bi 及びハロゲンを成分元素として含有させる

ことができる。

上記ハロゲンの複合酸化物触媒製造工程における作用機構及び上記複合酸化物触媒中の存在形態は明らかではないが、ハロゲンの導入量が B_i に対して所定量で効果を発揮すること、残留しているハロゲンが微量であること、残留しているハロゲンの量に触媒性能が依存しないことから、複合酸化物触媒を製造する際の加熱工程において、 M_o 及び B_i から形成されるモリブデン酸ビスマス結晶生成の際の熱拡散促進に寄与し、モリブデン酸ビスマス結晶中の酸素の格子欠陥を増加させる結果、触媒性能、特に原料転化率の向上につながるものと推察される。

上記ハロゲンとしては、 F 、 Cl 、 Br 、 I があげられるが、この中でも、 Cl が効果的である。

上記複合酸化物触媒におけるハロゲンの含有量は、12原子量の M_o に対して、0.0005～0.5原子量がよく、0.0005～0.05原子量が好ましい。0.5原子量より多いと、触媒性能が低下することがある。一方、0.0005原子量より少なくてもよいが、0.0005原子量は、ハロゲン量を測定する燃焼吸収イオンクロマト法における測定限界であり、これより少ない量を測定することはできないため、ハロゲンの存在を確認することができなくなる。

また、上記複合酸化物触媒調製時におけるハロゲンの使用量は、用いた量全てが複合酸化物触媒に残存しないため、より多目の量を用いる必要がある。具体的には、 B_i に対して、25～50000ppmがよく、50～5000ppmが好ましく、100～1000ppmがより好ましい。25ppmより少ないと、ハロゲンの導入効果が十分に発揮しえない場合がある。一方、50000ppmより多いと、かえって、触媒性能の劣化を招く場合がある。導入量が B_i を基準とするのは、後述するように、ハロゲンの導入は、 B_i 及びハロゲンを含有した次炭酸ビスマス粉末を用いて行うため、 B_i を基準とする方が調製しやすいからである。

上記の複合酸化物触媒には、成分元素として Na や、 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Ce 及び Sm から選ばれる1つ又は2つ以上を用いることができる。

この Na は、上記の複合酸化物触媒に生じるモリブデン酸ビスマス結晶中の $(B_iO)^+$ イオンを Na^+ イオンで置換した場合、酸素の格子欠陥を増大させると推定される。イオン半径を考慮して選択された上記の Mg 、 Ca 、 Zn 、 Sm 等の元素も、 Na と同様に、モリブデン酸ビスマス結晶中の酸素の格子欠陥を増大させると考えられている。いずれの場合も、この格子欠陥により、特に原料転化率の向上につながるものと考えら

れる。

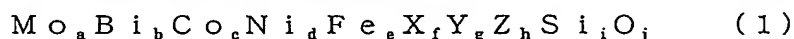
上記複合酸化物触媒におけるNaの含有量は、12原子量のMoに対して、0～1原子量がよく、0.01～1原子量が好ましい。1原子量より多いと、触媒性能が低下することがある。なお、添加量が0.01原子量より少ないと、Na添加による触媒性能の向上効果が見られなくなる場合がある。

上記複合酸化物触媒におけるMg、Ca、Zn、Ce及びSmから選ばれる1つ又は2つ以上の成分元素の含有量は、12原子量のMoに対して、0～2原子量がよく、0.01～1原子量が好ましい。2原子量より多いと、触媒性能が低下することがある。なお、添加量が0.01原子量より少ないと、上記成分元素添加による触媒性能の向上効果が不十分となる場合がある。

上記複合酸化物触媒の、上記各反応における選択率をさらに向上させるためには、上記の各成分元素以外に、K、Rb、Cs、Tl等の他の原子を加えるのが好ましい。これらは、複合酸化物触媒を構成する各化合物の境界或いは表面に存在することにより選択性の向上をもたらしているものと考えられる。

<触媒の一般式>

この発明の複合酸化物触媒は、次の一般式(1)で表される。



(式中、Xはマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、セリウム(Ce)及びサマリウム(Sm)及びハロゲンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Yはナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)及びタリウム(Tl)からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Zはホウ素(B)、リン(P)、砒素(As)及びタングステン(W)からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。また、a～jはそれぞれの元素の原子比を表わし、a=12のとき、b=0.5～7、c=0～10、d=0～10(但しc+d=1～10)、e=0.05～3、f=0～2、g=0.04～2、h=0～3、i=5～48の範囲にあり、またjは他の元素の酸化状態を満足させる数値である。)

<触媒の製造方法>

この発明の特定の特性を有する複合酸化物触媒は、上記複合酸化物触媒を構成する各成分元素を含有する化合物であって、水溶液又は水懸濁液とすることのできる化合物(以下、「成分元素の供給源化合物」と称する。)をそれぞれ水に溶解又は分散させ、これを乾燥、成形、焼成することにより製造される。

また、この発明の特定の特性を有する複合酸化物触媒は、モリブデン、鉄、ニッケル又はコバルトの少なくとも一つ、及びシリカをその一部として含む原料塩水溶液を乾燥して得た乾燥物を加熱処理して触媒前駆体粉末を製造した後、触媒前駆体粉末とビスマス化合物とを水性溶媒とともに混合し、乾燥、成型、焼成することにより、製造することができる。

この発明に係る複合酸化物触媒を製造する場合、その製造工程において、珪素成分の供給源化合物として、熱分解シリカ（ヒュームドシリカ）を用い、ビスマス成分の供給源化合物として、（１）酸化ビスマス又は次炭酸ビスマスのいずれか一方、（２）所要のNaの少なくとも一部を固溶した次炭酸ビスマス、（３）成分の少なくとも一部を含むBiとXとの複合炭酸塩化合物、あるいは（４）所要のNa及びX成分のそれぞれ少なくとも一部を含むBiとNaとXとの複合炭酸塩化合物を組み合わせる点を配慮する以外、特に制限はない。

この発明に係る複合酸化物触媒の製造方法の具体例を示すと、下記の通りである。

まず、適当なモリブデン化合物、好ましくはモリブデン酸アンモニウムの水溶液に、鉄、コバルト、及びニッケルの化合物、好ましくはそれぞれの硝酸塩の水溶液を加える。次いで、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、タリウム、ホウ素、リン、ヒ素、タングステン等の化合物、好ましくはそれぞれの水溶性塩をそれらの水溶液として加える。更に熱分解シリカを加える。この熱分解シリカとしては、超微粒子状無水シリカで、四塩化珪素等のシラン類を酸素水素炎の中で加水分解して製造される平均一次粒子径が20～50nmのものを使用するのが特に好ましい。

次に、ビスマス粉末を加える。ビスマス粉末は、前記のように、（１）酸化ビスマス又は次炭酸ビスマスの少なくとも一方、（２）所要のNaの少なくとも一部を固溶した次炭酸ビスマス、（３）成分の少なくとも一部を含むBiとXとの複合炭酸塩化合物、あるいは（４）所要のNa及びX成分のそれぞれ少なくとも一部を含むBiとNaとXとの複合炭酸塩化合物である。上記ビスマス供給源化合物は、水不溶性のビスマスである。この化合物は、粉末の形態で使用することが好ましい。触媒製造原料としてのこれらの化合物は粉末より大きな粒子のものであってもよいが、その熱拡散を行わせるべき加熱工程を考えれば小さい粒子である方が好ましい。従って、原料としてのこれらの化合物がこのように粒子の小さいものでなかった場合は、加熱工程前に粉碎を行うべきである。

この後、得られたスラリーを十分に攪拌した後、乾燥する。次いで、乾燥された顆粒

あるいはケーキ状のものを、空气中で250～350℃の温度域で短時間の熱処理を行う。この時、得られた熱処理品においては、鉄、コバルト及びニッケルはすでに酸性酸化物との塩を形成しているのに対し、ビスマス化合物の大部分は原料の形態を示している。この事実は、ビスマス化合物の添加時期は任意であることを確認的に示すものである。

このようにして得られた熱処理品を、前述の方法により所望の形状に賦形した後、好ましくは450～650℃の温度条件にて1～16時間程度の最終熱処理を行うことにより、複合酸化物触媒を得ることができる。

原料塩水溶液は、触媒成分として少なくともモリブデン、鉄、ニッケル又はコバルトの少なくとも一方、及びシリカを含む水溶液、水スラリー又はケーキである。この原料塩水溶液の調製は、一般に各成分元素の供給源化合物の水性系での一体化により行われる。

複合酸化物触媒の製造は、一般に各成分元素の供給源化合物の水性系での一体化及び加熱を含む工程からなる。

上記各成分元素の供給源化合物の水性系での一体化とは、各成分元素の供給源化合物の水溶液ないし水分散液を一括にあるいは段階的に混合又は熟成処理することを意味する。すなわち、(イ) 上記の各供給源化合物を一括して混合する方法、(ロ) 上記の各供給源化合物を一括して混合し、そして熟成処理する方法、(ハ) 上記の各供給源化合物を段階的に混合する方法、(ニ) 上記の各供給源化合物を段階的に混合・熟成処理を繰り返す方法、及び(イ)～(ニ)を組み合わせた方法はいずれも上記各成分元素の供給源化合物の水性系での一体化の概念に含まれる。ここで、上記熟成とは、「工業原料もしくは半製品を、一定時間、一定温度などの特定条件のもとに処理して、必要とする物理性、化学性の取得、上昇あるいは所定反応の進行などをはかる操作」(化学大辞典／共立出版)のことをいう。なお、この発明において、上記の一定時間とは、10分～24時間の範囲をいい、上記の一定温度とは室温～水溶液ないし水分散液の沸点の範囲をいう。

さらに、上記一体化は、各元素の供給源化合物のみについて上記処理を行うことを意味するものではなく、必要に応じて使用することがあるアルミナ、シリカ・アルミナ、耐火性酸化物等の担体材料も対象として含むものである。

また、上記の加熱とは、上記の各成分元素の供給源化合物個々の酸化物や複合酸化物の形成、一体化により生じた複合化合物の酸化物や複合酸化物の形成、生成最終複合酸

化物の形成等のための熱処理をいう。そして、加熱は必ずしも1回には限られない。すなわち、この加熱は上記（イ）～（ニ）で示される一体化の各段階で任意に行うことができ、また一体化後に必要に応じて追加して行っても構わない。上記の加熱温度は、通常200℃～700℃の範囲である。

さらに、上記の一体化及び加熱においては、これら以外に、例えば、乾燥、粉碎、成形等をその前後や途中に実施してもよい。

このようにして得られた粉体等は、押出し成型、打錠成型、造粒成型等の成型方法により所望の形状に成型して触媒製品とされることが多い。この成型の際、触媒の強度、粉化度を改善する効果があるものとして一般に知られているガラス繊維などの無機繊維、各種ウイスキーなどを添加してもよい。また、触媒物性を再現よく制御するために、硝酸アンモニウム、セルロース、デンプン、ポリビニルアルコール、ステアリン酸など一般に粉体結合剤として知られている添加物を使用することもできる。

複合酸化物触媒を製造する場合の各元素の供給源化合物とは、各元素のそれぞれについてのそれぞれの化合物のみを意味するのではなく、複数の元素を共に含む化合物（たとえばMoとPとについてのリンモリブデン酸アンモンなど）を包含するものである。

上記Mo/Si一体化分散液を製造するために使用されるMo含有化合物は、Moを含有する化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、上記のMoの供給源化合物として用いられたパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、モリブデン酸、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸等があげられる。

これらのMoの供給源化合物の中でも、上記のMo/Si一体化分散液を少なくともその一部として用いると、得られる複合酸化物触媒の触媒性能がより向上する。

また、上記Siの供給源化合物としては、上記分散処理によって10μm以下に分散できる化合物であればよく、例えば、シリカ、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等をあげることができる。この中でも、水分散性の高いコロイダルシリカは好ましく、高選択性が得られるヒュームドシリカがさらに好ましい。これらのSi供給源化合物は、粉体や粉粒体として用いても、また、液中に分散させたスラリーとして用いてもよい。上記の水性懸濁液への分散処理で10μm以下に分散する限り、その形状、すなわち、塊状、粒状、粉状、スラリー状等は問わない。

上記ヒュームドシリカとは、超微粒子状無水シリカをいい、四塩化ケイ素等シラン類を酸素と水素の炎中で加水分解して製造される。湿式法で製造されたシリカと異なり、気相で高温に曝されたヒュームドシリカの1次粒子には外部表面しかない。このことが

高い原料転化率における良好な選択率に極めて有効であると考えられる。

上記ヒュームドシリカを用いる場合、その使用割合は、Si含有化合物全体の40～100重量%がよく、60～100重量%が好ましい。40重量%より少ないと、ヒュームドシリカ添加による選択性向上効果が十分に得られないことがある。

また、上記ヒュームドシリカは、予め水性分散媒中で凝集粒子に分散処理を施して分散した状態で、すなわち、ヒュームドシリカ分散液として用いられるのがよい。ヒュームドシリカの1次粒子は強い凝集・集塊状態にあり、一般的に使用される攪拌羽根形式で水に懸濁させた場合、分散媒中においても凝集粒子を形成している。本発明者らが測定した所では1次粒子の平均粒径7～50nmのヒュームドシリカを攪拌羽根形式でイオン交換水に懸濁させた場合、水中の凝集粒子の平均粒径は10～55μmの範囲であった。この凝集粒子に対し分散処理を施し、5μmまたはそれ以下に微細化して用いる。これにより、Si成分と共に混合される触媒成分が微細に分散し、原料転化率が飛躍的に向上すると考えられる。

水性分散媒中においてヒュームドシリカの凝集粒子の分散処理法としては、媒体の流動、衝突、圧力差、超音波の何れの原理を利用しても良い。例えばホモジナイザー、ホモミキサー、高剪断ブレンダー等の回転剪断流による分散方法があげられる。又、オリフィス収縮流による分散方法があげられる。更に、超音波による分散方法があげられる。

また、分散処理時間は、上記ヒュームドシリカの水性分散媒中での凝集粒子の平均粒径が0.1～5μmになるのに十分な時間であれば特に限定されない。なお、この分散処理は複数回実施してもよい。

上記の分散処理を施したヒュームドシリカの水性分散媒中での凝集粒子の平均粒径は、0.1～5μmがよく、0.15～3μmが好ましく、0.15～1μmがより好ましく、0.15～0.5μmがさらに好ましい。5μmより大きいと、十分な原料転化率が得られない場合がある。一方、0.1μmより小さくても触媒性能面では有利であると考えられるが、技術上困難でありこれまで達成例がない。なお、上記ヒュームドシリカの水性分散媒中での凝集粒子の平均粒径は、レーザー回折式粒径分布測定法にて、JIS K 1150に記載された方法にしたがって測定した。測定機器は、セイシン企業社製LMS-24を使用し、平均粒径は、体積基準50%径とした。

また、上記のヒュームドシリカの物理的性質は特に限定されるものではないが、一次粒子平均径が15～50nmであるのが好ましく、20～50nmがより好ましい。この平均径は50nmより大きくてもよいが、一般に製造が困難であり、入手し難い。一

方、15 nmよりも小さいと、水性懸濁液の粘度が高くなり操作が困難となる場合がある。なお、ヒュームドシリカの一次粒子平均径は電子顕微鏡写真にて、1000～10000個の一次粒子の直径を測定し、その平均値を一次平均粒径とする。

この発明でヒュームドシリカの分散に用いられる水性媒体としては、イオン交換水、蒸留水等が用いられる。上記ヒュームドシリカの微細な分散状態を安定化させることを目的として各種安定化剤を添加しても構わない。不純物の不含有、工程上の簡便さ及び経済的理由からイオン交換水または蒸留水をそのまま用いるのが好ましい。

上記ヒュームドシリカの懸濁液又は分散液中のシリカ濃度は0.1～60重量%がよく、1～45重量%が好ましく、10～30重量%がより好ましい。0.1重量%より小さいと、分散媒として添加する水分量が多量となり、乾燥工程において経済的に不利となる場合がある。一方、60重量%より大きいと、分散液の流動性が極めて悪くなり他触媒成分との混合操作が困難となる場合がある。

上記ヒュームドシリカの化学的性質は特に限定されるものではないが、水性系で用いられることから、疎水化されていないものが好適である。

上記のMo含有化合物とSi含有化合物との水性系での一体化を行う際のMo含有化合物とSi含有化合物との混合モル比は、(含有されるMoのモル数) / (含有されるSiのモル数) = 0.001～100がよく、0.02～24が好ましい。0.001より小さいと、複合酸化物触媒中におけるMo含有化合物とSi含有化合物とから得られる一体化物として供給されたMo量が少なくなり、十分な触媒性能が得られなくなる場合がある。一方、100より大きいと、Si含有化合物と一体化しないMo量が多くなり、この発明による十分な効果が得られにくくなる。

この発明において、向上した触媒性能の発現機構は明らかではないが、Mo含有化合物とSi含有化合物とを水性系で一体化した水分散液を用いるので、まず、MoがSi含有化合物に保持される。ここに、上記のCo, Ni, Fe等のMo及びSi以外の各成分元素の供給源化合物を加えると、Siに保持されたMoが徐々に放出され、上記のCo, Ni, Fe等のMo及びSi以外の各成分元素とMoとからなる複合酸化物の前駆体が均質に形成される。そして、水性系による一体化及び加熱を行って複合酸化物触媒を形成する際に、前記の均質化された前駆体も複合酸化物を形成し、触媒の構成成分となる。このことが、原料転化率や選択率等の触媒性能の向上に寄与するものと考えられる。

上記複合酸化物としては、モリブデンを含む複合酸化物、すなわち、モリブデンとM

o 及び S i 以外の各成分元素との各種金属との複合酸化物があげられる。具体例としては、M o - B i の複合酸化物、M o - C o の複合酸化物、M o - N i の複合酸化物、M o - F e の複合酸化物、M o - M g の複合酸化物、M o - C a の複合酸化物、M o - Z n の複合酸化物、M o - C e の複合酸化物、M o - S m の複合酸化物、M o - N a の複合酸化物、M o - K の複合酸化物、M o - R b の複合酸化物、M o - C s の複合酸化物、M o - T l の複合酸化物、M o - B の複合酸化物、M o - P の複合酸化物、M o - A s の複合酸化物、M o - W の複合酸化物等があげられる。

上記複合酸化物触媒は、この複合酸化物触媒を構成する各成分元素の供給源化合物の水性系での一体化及び加熱を含む工程によって製造される。

上記供給源化合物としては、次のものが具体例としてあげることができる。

上記成分元素として B i を使用するとき、その供給源化合物としては、硝酸ビスマス、酸化ビスマス、次炭酸ビスマス等を挙げることができる。

また、N a や X 成分 (M g 、 C a 、 Z n 、 C e 及び S m からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素) を固溶させた次炭酸ビスマスとして、供給することもできる。この N a を固溶させた次炭酸ビスマスは、炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムの水溶液等に、硝酸ビスマス等の水溶性ビスマス化合物の水溶液を滴下混合し、得られた沈殿を水洗、乾燥することによって製造することができる。また、X 成分を固溶させた次炭酸ビスマスは、炭酸アンモニウム又は重炭酸アンモニウムの水溶液等に、硝酸ビスマス及び X 成分の硝酸塩等の水溶性化合物からなる水溶液を滴下混合し、得られた沈殿を水洗、乾燥することによって製造することができる。上記炭酸アンモニウム又は重炭酸アンモニウムの代わりに、炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムを用いると、N a 及び X 成分とを固溶させた次炭酸ビスマスを製造することができる。

上記の B i 又は B i と N a 等との複合炭酸塩化合物は、粉末の形態で使用するのが好ましい。触媒製造原料としてのこれらの化合物は、粉末より大きな粒子状のものであってもよいが、その熱拡散を行わせるべき加熱工程を考えれば、小さい粒子の方が好ましく、より小さい粉末状のものがより好ましい。したがって、上記の B i と N a との複合炭酸塩化合物が粉末状でない場合、加熱工程前に粉碎処理を施すのが望ましい。

さらに、上記成分元素として N a を使用するとき、その供給源化合物としては、硝酸ナトリウム、ホウ砂等をあげることができる。また、前述のように次炭酸ビスマスに固溶させて供給することもできる。この B i と N a との複合炭酸塩化合物を用いると、得られる複合酸化物触媒の触媒性能をより向上させることができる。

また、上記成分元素としてFeを使用するとき、その供給源化合物としては、硝酸第二鉄、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、酢酸第二鉄等があげられる。上記成分元素としてCoを使用するとき、その供給源化合物としては、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルト、炭酸コバルト、酢酸コバルト等があげられる。上記成分元素としてNiを使用するとき、その供給源化合物としては、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、炭酸ニッケル、酢酸ニッケル等があげられる。

また、上記成分元素としてX成分(Mg、Ca、Zn、Ce及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素)を使用するとき、その供給源化合物としては、それらの元素の硝酸塩化合物、硫酸塩化合物、塩化物、炭酸塩化合物、酢酸塩化合物等をあげることができる。また、前述したように、次炭酸ピスマスに固溶させて供給することもできる。

また、上記成分元素としてKを使用するとき、その供給源化合物としては、硝酸カリウム、硫酸カリウム、塩化カリウム、炭酸カリウム、酢酸カリウム等をあげることができる。上記成分元素としてRbを使用するとき、その供給源化合物としては、硝酸ルビジウム、硫酸ルビジウム、塩化ルビジウム、炭酸ルビジウム、酢酸ルビジウム等をあげることができる。上記成分元素としてCsを使用するとき、その供給源化合物としては、硝酸セシウム、硫酸セシウム、塩化セシウム、炭酸セシウム、酢酸セシウム等をあげることができる。上記成分元素としてTlを使用するとき、その供給源化合物としては、硝酸第一タリウム、塩化第一タリウム、炭酸タリウム、酢酸第一タリウム等をあげることができる。

上記成分元素としてBを使用するとき、その供給源化合物としては、ホウ砂、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸等をあげることができる。上記成分元素としてPを使用するとき、その供給源化合物としては、リンモリブデン酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸、五酸化リン等をあげることができる。上記成分元素としてAsを使用するとき、その供給源化合物としては、ジアルセノ十八モリブデン酸アンモニウム、ジアルセノ十八タングステン酸アンモニウム等をあげることができる。上記成分元素としてWを使用するとき、その供給源化合物としては、パラタングステン酸アンモニウム、三酸化タングステン、タングステン酸、リントングステン酸等をあげることができる。

また、Siの供給源化合物としては、前述のMo/Si一体化水分散液の調製のところで記したものが用いられるが、この水分散液に加えて、上記の原料化合物を追加して用いてもよい。

上記一般式（１）で示される複合酸化物触媒の製造法の具体例を以下に示す。なお、上記したような特許文献その他が公知の時点において、この具体例から他の具体例に及ぶことは当業者にとって容易であると考えられる。

まず、例えばパラモリブデン酸アンモニウム等のMo含有化合物とヒュームドシリカ等のSi含有化合物とを水性系で一体化させ、Mo/Si一体化分散液を製造する。

上記のMo/Si一体化分散液をMo及びSiの供給源化合物とし、これに、必要に応じて、Fe、Co、Ni、Mg、Ca、Zn、Ce、Na、K、Rb、Cs、Tl、B、P、As、W等の各供給源化合物、例えば、それぞれの水溶性塩を加える。そして、上記のBiの供給源化合物及びNaの供給源化合物、好ましくは、BiとNaの複合炭酸塩化合物を加える。

そして、得られた懸濁液又はスラリーを十分に攪拌した後、乾燥する。乾燥された顆粒あるいはケーキ状のものは、空气中で250～350℃の温度域で短時間の熱処理を行う。この様に得られた一次熱処理品を、押出し成型、打錠成型、あるいは担持成型等の方法により任意の形状に賦形する。次に、この成型体を好ましくは450～650℃の温度条件にて1～16時間程度の最終熱処理に付す。これにより、この発明にかかる複合酸化物触媒が製造される。

Bi及びNaの供給源化合物としてNaを含む次炭酸ピスマスを用いた場合、上記の短時間の熱処理によって得られた一次熱処理品においては、鉄、コバルトおよびニッケルはすでに酸性酸化物との塩を形成しているのに対し、Naを含む次炭酸ピスマスの大部分は原料の形態を示していた。このことは、Naを含む次炭酸ピスマスの添加時期は、上記短時間の熱処理の前に限られず、この短時間の熱処理の後であってもよく、任意にとり得ることを意味している。

一方、Mo/Si一体化水分散液の添加時期は水性分散液として供給することから、上記短時間の熱処理より前の工程において添加することによって効果を発揮する。

上記の製造方法における各供給源化合物の添加量は、上記一般式（１）で示される複合酸化物触媒の構成元素の構成比に合わせて設定すればよい。

上記一般式（１）で表される複合酸化物触媒は、各成分元素の供給源化合物の水性系での一体化及び加熱を含む工程を経て製造する場合に、その一部として一般式（１）のモリブデンの全原子比（a）の内の一部の原子比（a₁）相当のモリブデン、鉄、ニッケル又はコバルトの少なくとも一つ、及びシリカを含む原料塩水溶液又はこれを乾燥して得た乾燥物を加熱処理して触媒前駆体を製造する前工程を経た後、該触媒前駆体と一

般式(1)のモリブデンの全原子比(a)から前記 a_1 を差し引いた残りの原子比(a_2)相当のモリブデンとビスマス化合物とを水性溶媒とともに一体化し、乾燥、焼成した後工程を経て調製するというものである。

加熱処理後に得られた触媒前駆体の灼熱減量は、0.5～5重量%であることが好ましく、1～3重量%であるのがより好ましい。灼熱減量をこの範囲とすることで、原料転化率や選択率が高い触媒を得ることができる。ここで、灼熱減量は、次式により与えられる値である。

$$\text{灼熱減量 (\%)} = [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100$$

W_0 : 触媒前駆体を150℃で3時間乾燥して付着水分を除いたものの重量(g)

W_1 : 付着水分を除いた前記触媒前駆体を更に500℃で2時間熱処理した後の重量(g)

この発明における触媒のモリブデンの全原子比aは、12であり、これを前工程と後工程で、原子比 a_1 と a_2 に分けて一体化する。その際の原子比 a_1 と a_2 の値は、それぞれ次のような関係にすることが好ましい。即ち、 a_1 は、 $1 < a_1 / (c + d + e) < 3$ を満足し、 a_2 は、 $0 < a_2 / b < 8$ を満足する値である。

次に、必須成分としてBi及びハロゲン、並びに選択成分として、Na、並びに／又は、Mg、Ca、Zn、Ce及びSmから選ばれる1つ若しくは2つ以上からなる成分元素の供給源化合物(以下、「Bi等の供給源化合物」と略する。)としては、必須成分としてハロゲン、並びに選択成分として、Na、並びに／又は、Mg、Ca、Zn、Ce及びSmから選ばれる1つ若しくは2つ以上からなる成分元素(以下、「ハロゲン等」と略する。)を含有したBiの複合炭酸塩化合物があげられる。この例としては、水不溶性のハロゲン等を含有した次炭酸ビスマスがあげられる。この化合物は、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム等の炭酸塩及び／又は重炭酸塩の水溶液と、ハロゲン化アンモニウム等の水溶性ハロゲン化物の水溶液との混合液に、硝酸ビスマス等の水溶性ビスマス化合物を滴下混合し、得られた沈殿物を水洗、乾燥することによって製造できる。

Naを含有させるためには、炭酸塩及び／又は重炭酸塩として、炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムの水溶液を用いたり、ハロゲン化物としてハロゲン化ナトリウムの水溶液を用いればよい。さらに、Mg、Ca、Zn、Ce及びSmから選ばれる1つ並びに2つ以上の元素を含有させるには、これらの元素の硝酸塩等の水溶液等を硝酸ビスマス等の水溶性ビスマス化合物の水溶液に混合して用いればよい。このときの、Bi、N

a、Mg、Ca、Zn、Ce又はSmの添加量は、上記複合酸化物触媒の含有量に合わせて調整される。また、ハロゲンの量は、後述する量に合わせて調整される。

上記水不溶性のハロゲン等を含有した次炭酸ビスマスは、粉末の形態で使用する事が好ましい。触媒製造原料としてのこれら化合物は粉末より大きな粒子のものであってもよいが、その熱拡散を行わせるべき加熱工程を考えれば小さい粒子である方が好ましい。従って、原料としてのこれらの化合物がこのように粒子の小さいものでなかった場合は、加熱工程前に粉碎を行なうべきである。

上記一般式(1)で示される複合酸化物触媒の製造法の具体例を、ハロゲンとしてClを用いた場合について、以下に示す。なお、上記したような特許文献その他が公知の時点において、この具体例から他の具体例に及ぶことは当業者にとって容易であると考えられる。

まず、適当なMoの供給源化合物、例えばパラモリブデン酸アンモニウムの水溶液に、Fe、Co及びNiの供給源化合物、例えばそれぞれの硝酸塩の水溶液を加える。更にNa、K、Cs、Rb、Tl、B、P、As、W等の各供給源化合物、例えば、それぞれの水溶性塩を上記水溶液に加える。更に、必要ならば粒状あるいはコロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等のSiの供給源化合物を加える。これによって、Mo等の供給源化合物水溶液又は懸濁液を調製する。

次に、ハロゲン等を含有したBiの複合炭酸塩化合物として、ハロゲン等を含有した次炭酸ビスマスを調製する。

これは、ビスマス含有化合物、例えば硝酸ビスマス水溶液を調製し、これをCl含有化合物、例えば塩化アンモニウム水溶液と、炭酸イオン又は重炭酸イオン含有化合物、例えば炭酸アンモニウム又は重炭酸アンモニウム水溶液との混合液に滴下混合し、得られたスラリーを水洗、乾燥して得られる。選択成分としてNaを含有させるには、Cl含有化合物として塩化ナトリウムを用いたり、炭酸イオン又は重炭酸イオン含有化合物として、炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムを用いればよい。また、Mg、Ca、Zn、Ce又はSm等を含有させるには、例えばこれらの硝酸塩等の水溶液を硝酸ビスマス水溶液に混合して用いればよい。上記の調製法により、ハロゲン等を含有した次炭酸ビスマス中に、Naや、Mg、Ca、Zn、Ce又はSmが含有される。

次いで、上記Mo等の供給源化合物水溶液又は懸濁液にハロゲン等を含有した次炭酸ビスマス粉末を混合する。そして、得られた懸濁液又はスラリーを十分に攪拌した後、乾燥する。乾燥された顆粒あるいはケーキ状のものは、空气中で250～350℃の温

度域で短時間の熱処理を行う。

この様に得られた一次熱処理品を、押出し成型、打錠成型、あるいは担持成型等の方法により任意の形状に賦形する。次に、この成型体を好ましくは450～650℃の温度条件にて1～16時間程度の最終熱処理に付す。これにより、この発明にかかる複合酸化物触媒が製造される。

上記の短時間の熱処理によって得られた一次熱処理品においては、鉄、コバルト及びニッケルはすでに酸性酸化物との塩を形成しているのに対し、ハロゲン等を含有した次炭酸ビスマス的大部分は原料の形態を示していた。このことは、ハロゲン等を含有した次炭酸ビスマスの添加時期は、上記短時間の熱処理の前に限られず、この短時間の熱処理の後であってもよく、任意にとり得ることを意味している。

したがって、上記のように全ての供給源化合物を混合した後に加熱する一括の一体化及び短時間又は長時間の加熱を行う方法を採用する以外に、ハロゲン等を含有したBiの複合炭酸塩化合物及びSiの供給源化合物以外の上記の供給源化合物を水性系で一体化及び加熱した後、ハロゲン等を含有したBiの複合炭酸塩化合物及びSiの供給源化合物を混合して、成型後、水性系での一体化及び加熱する方法をさせてもよい。なお、Siは担体としての役目を有するので、どの段階で加えても問題は生じない。

上記の製造方法における各供給源化合物の添加量は、上記一般式(1)で示される複合酸化物触媒の構成元素の構成比に合わせて設定すればよい。

また、上記のハロゲン等を含有した次炭酸ビスマス粉末を製造する場合において、Bi含有化合物及びNa含有化合物、Mg、Ca、Zn、Ce又はSmのいずれか少なくとも一種の含有化合物の添加量は、Bi、Na、Mg、Ca、Zn、Ce又はSmの量が上記一般式(1)で示される複合酸化物触媒の構成元素の構成比となるように設定すればよい。また、Cl含有化合物の添加量は、導入されたClの全てが複合酸化物触媒に残存しないため、より多くの量を導入する必要がある、具体的には、Cl量がBiに対して、25～50000重量ppmとなるように添加するのがよく、50～5000重量ppmとなるように添加するのが好ましく、100～1000重量ppmとなるように添加するのが最も好ましい。25重量ppmより少ないと、モリブデン酸ビスマス結晶生成の際の熱拡散促進に十分寄与せず、上記モリブデン酸ビスマス結晶中の酸素の格子欠陥を十分に増加させない場合がある。一方、50000重量ppmより多いと、かえって、触媒性能の劣化を招く場合がある。

なお、上記の製造方法における上記一般式(1)で示される複合酸化物触媒中のハロ

ゲンの原子数、すなわち、 j の値は、 $0 \sim 0.5$ がよく、上記の $0.0005 \sim 0.5$ が好ましい。 j の値が 0.5 より多いと、触媒性能が低下することがある。一方、 j の値は 0 、すなわち上記の製造方法で得られる上記 (1) で示される複合酸化物触媒中にハロゲンが存在しなくてもよい。また、 j の値が 0 を超えて 0.0005 より小さい場合は、ハロゲン量を測定する燃焼吸収イオンクロマト法における測定限界以下であり、 $j = 0$ と判断される。 j が $0 \sim 0.0005$ の範囲内であっても、上記の製造方法においては、触媒調製時にはハロゲンが添加されており、モリブデン酸ビスマス結晶生成の際の熱拡散促進に十分寄与し、上記モリブデン酸ビスマス結晶中の酸素の格子欠陥を十分に増加させるので、この製造方法において、最終的に得られる複合酸化物触媒中のハロゲン量が検出限界以下であっても、この発明の目的が達せられる。

この方法で製造された複合酸化物触媒は、分子状酸素の存在下に行なわれる各種の気相接触酸化反応に対して使用することができる。

ここでいう気相接触酸化反応の具体例としては、上記したような、プロピレン、イソブテン又はターシャリーブタノール等からアクロレイン又はメタクロレインを製造する反応、プロピレン又はイソブテンからアンモニアの共存下にアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する反応、ブテンからブタジエンを製造する反応等があげられる。

この発明に係る複合酸化物触媒を使用する接触気相酸化反応は、原料ガス組成として $1 \sim 10$ 容量%のプロピレン、 $5 \sim 18$ 容量%の分子状酸素、 $0 \sim 60$ 容量%の水蒸気及び $20 \sim 70$ 容量%の不活性ガス、例えば窒素、炭酸ガスなどからなる混合ガスを前記のようにして調製された触媒上に $250 \sim 450$ °C の温度範囲及び常圧 ~ 10 気圧の圧力下、 $0.5 \sim 10$ 秒の接触時間で導入することによって遂行される。

実験例

下記において、プロピレン転化率、アクロレイン選択率、アクリル酸選択率、アクロレイン収率、アクリル酸収率、合計収率の定義は、下記の通りである。

・プロピレン転化率 (モル%) = (反応したプロピレンのモル数 / 供給したプロピレンのモル数) $\times 100$

・アクロレイン選択率 (モル%) = (生成したアクロレインのモル数 / 反応したプロピレンのモル数) $\times 100$

・アクリル酸選択率 (モル%) = (生成したアクリル酸のモル数 / 反応したプロピレンのモル数) $\times 100$

- ・ アクロレイン収率（モル％）＝（生成したアクロレインのモル数／供給したプロピレンのモル数）×１００
- ・ アクリル酸収率（モル％）＝（生成したアクリル酸のモル数／供給したプロピレンのモル数）×１００
- ・ 合計収率（モル％）＝アクロレイン収率（モル％）＋アクリル酸収率（モル％）

<比表面積等の物性による効果確認実験>

[実験例１]

まず、パラモリブデン酸アンモン 94.1 g を純水 400 ml に加熱して溶解させる。次に硝酸第二鉄 7.18 g、硝酸コバルト 25.8 g 及び硝酸ニッケル 37.8 g を純水 60 ml に加温して溶解させる。これらの溶液を、十分に攪拌しながら徐々に混合する。次に、純水 40 ml にホウ砂 0.85 g 及び硝酸カリウム 0.36 g を加温下に溶解させて、上記スラリーに加える。次に、熱分解シリカ（ヒュームドシリカ）（平均一次粒子径が 40 nm）48 g を加えて、十分に攪拌する。次いで、Na を 0.57 % 固溶した次炭酸ビスマス 58.1 g を加えて、攪拌混合する。このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気で 300℃／1 時間の熱処理に付す。得られた粒状固体を小型成形機にて径 5 mm、高さ 4 mm の錠剤に打錠成型し、次に 500℃／4 時間の焼成を行って、複合酸化物触媒とした。

仕込み原料から計算される複合酸化物触媒の原子比は、次の通りである。

Mo : Bi : Co : Ni : Fe : Na : B : K : Si = 12 : 5 : 2 : 3 : 0.4 : 0.39 : 0.2 : 0.08 : 18

[実験例２]

パラモリブデン酸アンモン 94.1 g を純水 400 ml に加熱して溶解させる。次に硝酸第二鉄 7.18 g、硝酸コバルト 25.8 g 及び硝酸ニッケル 37.8 g を純水 60 ml に加温して溶解させる。これらの溶液を、十分に攪拌しながら徐々に混合する。

次に、純水 40 ml にホウ砂 0.85 g 及び硝酸カリウム 0.36 g を加温下に溶解させて、上記スラリーに加える。次に、熱分解シリカ（平均一次粒子径が 40 nm）48 g を加えて、十分に攪拌する。このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気で 300℃／1 時間の熱処理に付す。得られた粒状固体を粉碎し、純水 150 ml にアンモニア水 10 ml を加え分散する。次に、Na を 0.52 % 固溶した次炭酸ビスマス 58.1 g を加えて、攪拌混合する。このスラリーを加熱乾燥した後、得られた粒状固体を小

型成形機にて径 5 mm、高さ 4 mm の錠剤に打錠成型し、次に 500℃ / 4 時間の焼成を行って、触媒とした。

仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比を有する複合酸化物である。 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{Fe} : \text{Na} : \text{B} : \text{K} : \text{Si} = 12 : 5 : 2 : 3 : 0.4 : 0.37 : 0.2 : 0.08 : 18$

[実験例 3]

パラモリブデン酸アンモン 54 g を純水 250 ml に加温して溶解させる。次に硝酸第二鉄 7.18 g、硝酸コバルト 25.8 g 及び硝酸ニッケル 37.8 g を純水 60 ml に加温して溶解させる。これらの溶液を、十分に攪拌しながら徐々に混合する。

次に、熱分解シリカ 48 g を加えて、十分に攪拌する。このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で 300℃ / 1 時間の熱処理に付す。得られた触媒前駆体の粒状固体（灼熱減量：1.3 重量%）を粉碎し、パラモリブデン酸アンモン 40.1 g を純水 150 ml にアンモニア水 10 ml を加え溶解した溶液に分散する。次に、純水 40 ml にホウ砂 0.85 g 及び硝酸カリウム 0.36 g を加温下に溶解させて、上記スラリーに加える。次に、Na を 0.45% 固溶した次炭酸ビスマス 58.1 g を加えて、攪拌混合する。

このスラリーを加熱乾燥した後、得られた粒状固体を小型成形機にて径 5 mm、高さ 4 mm の錠剤に打錠成型し、次に 500℃ / 4 時間の焼成を行って、触媒とした。

仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比を有する複合酸化物である。

$\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{Fe} : \text{Na} : \text{B} : \text{K} : \text{Si} = 12 : 5 : 2 : 3 : 0.4 : 0.35 : 0.2 : 0.08 : 18$

調製の際のモリブデンの原子比 a_1 と a_2 は、それぞれ 6.9 と 5.1 である。

[比較実験例 1]

シリカ原料としてコロイダルシリカを用いたこと以外は実験例 1 と同様にして複合酸化物触媒の調製を行い、得られた複合酸化物触媒の比表面積等の物性測定、及び得られた複合酸化物触媒を用いてプロピレンの酸化反応を実施した結果を表 1 に示した。

[比較実験例 2]

実験例 2 と同一組成の触媒を調製する際に、ビスマス原料を他の原料と同時に添加し、またシリカ原料としてコロイダルシリカを用いたこと以外は実験例 2 と同様に行い、このようにして得られた複合酸化物触媒の比表面積等の物性測定を行い、実験例 2 と同様にプロピレンの酸化反応を実施した結果を表 1 に示す。

[比較実験例 3]

実験例 3 と同一組成の触媒を次のように調製した。パラモリブデン酸アンモン 94.1 g を純水 400 ml に加温して溶解させる。次に硝酸第二鉄 7.18 g、硝酸コバルト 25.8 g 及び硝酸ニッケル 37.8 g を純水 60 ml に加温して溶解させる。これらの溶液を、十分に攪拌しながら徐々に混合する。

次に、純水 40 ml にホウ砂 0.85 g 及び硝酸カリウム 0.36 g を加温下に溶解させて、上記スラリーに加える。次に、コロイダルシリカ 240 g（但し、 SiO_2 含有量 20 重量%）を加えて、十分に攪拌する。このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で 300°C / 1 時間の熱処理に付す。得られた粒状固体を粉碎し、純水 150 ml にアンモニア水 10 ml を加え分散する。次に、Na を 0.45 % 固溶した次炭酸ビスマス 58.1 g を加えて、攪拌混合する。このスラリーを加熱乾燥した後、得られた粒状固体を小型成形機にて径 5 mm、高さ 4 mm の錠剤に打錠成型し、次に 500°C / 4 時間の焼成を行って、触媒とした。このように、モリブデン成分の供給源を分けずに X、Y、Z 成分と同時に添加して調製し、またシリカ原料として、コロイダルシリカを用いたこと以外は、実験例 3 と同様にして製造した複合酸化物触媒を用いて、実験例 3 と同様にプロピレンの酸化反応を実施した結果を表 1 に示した。

（実験例 1 ～ 3、比較実験例 1 ～ 3 の複合酸化物触媒の物性測定）

上記のようにして調製した複合酸化物触媒の比表面積、細孔容積および細孔分布を次のようにして測定した。その結果は、表 1 に示している。

なお、比表面積は、窒素吸着による BET 法により測定した。測定機器は、大倉理研製 AMS-8000 型を使用した。

また、細孔容積及び細孔分布は、水銀圧入法により測定した。測定機器は、(株) 島津製作所製ポアサイザ 9310-PC2 を使用した。

（プロピレンの酸化反応）

上記のようにして調製した複合酸化物触媒を使用して、プロピレンの酸化反応を実施し、プロピレン転化率、アクロレイン収率、アクリル酸収率を計算した。

複合酸化物触媒 20 ml を内径 15 mm のステンレス鋼製ナイタージャケット付反応管に充填し、プロピレン濃度 10 %、スチーム濃度 17 %、及び空気濃度 73 % の原料ガスを常圧にて通過させて、実験例 1 と比較実験例 1 は接触時間 2.0 秒、 310°C 、実験例 2 と比較実験例 2 は接触時間 1.8 秒、 305°C 、実験例 3 と比較実験例 3 は接触時間 1.8 秒、 300°C の反応浴温にて、プロピレンの酸化反応を実施したところ、

表 1 に示す結果が得られた。

なお、表 1 において、細孔容積の割合とは、 $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$ に存在する細孔又は $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ に存在する細孔により占められる細孔容積の全細孔容積中の割合をいう。

表 1

	比表面積	細孔容積	細孔容積の割合 ($0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$)	細孔容積の割合 ($0.1 \sim 1 \mu\text{m}$)	プロピレン 転化率	アクロレイン 収率	アクリル酸 収率
実験例 1	18.8	0.35	68	23	98.2	90.3	4.5
実験例 2	17.7	0.36	63	28	98.0	90.3	4.3
実験例 3	17.0	0.36	60	35	99.0	90.7	4.6
比較実験例 1	29.0	0.32	70	10	98.1	88.2	4.1
比較実験例 2	28.9	0.32	69	10	95.5	86.4	3.3
比較実験例 3	27.5	0.33	68	11	96.5	87.3	3.4

比較実験例 1、2、3 で得られた複合酸化物触媒は、比表面積が過大で、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の細孔容積が過少であり、アクロレイン収率、アクリル酸収率が実験例 1、2、3 のものに比し低かった。

< B i 原料の添加時期による効果確認実験 >

[実験例 4]

パラモリブデン酸アンモン 94.1 g を純水 400 ml に加温して溶解させる。次に硝酸第二鉄 7.18 g、硝酸コバルト 25.8 g 及び硝酸ニッケル 37.8 g を純水 60 ml に加温して溶解させる。これらの溶液を、十分に攪拌しながら徐々に混合する。

次に、純水 40 ml にホウ砂 0.85 g 及び硝酸カリウム 0.36 g を加温下に溶解させて、上記スラリーに加える。次に、シリカ 64 g を加えて、十分に攪拌する。このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で 300°C / 1 時間の熱処理に付す。得られた粒状固体を粉砕し、純水 150 ml にアンモニア水 10 ml を加え分散する。次に、Na を 0.45 % 固溶した次炭酸ビスマス 58.1 g を加えて、攪拌混合する。このスラリーを加熱乾燥した後、得られた粒状固体を小型成形機にて径 5 mm、高さ 4 mm の錠剤に打錠成型し、次に 500°C / 4 時間の焼成を行って、触媒とした。

仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比を有する複合酸化物である。

Mo : Bi : Co : Ni : Fe : Na : B : K : Si = 12 : 5 : 2 : 3 : 0.4 : 0.35 : 0.2 : 0.08 : 24

(実験例 4 のプロピレンの酸化反応条件)

複合酸化物触媒 20 ml を内径 15 mm のステンレス鋼製ナイタージャケット付反応管に充填し、プロピレン濃度 10 %、スチーム濃度 17 %、及び空気濃度 73 % の原料ガスを常圧、接触時間 1.8 秒にて通過させて、プロピレンの酸化反応を実施したところ、反応浴温 310 °C にて表 2 に示す結果が得られた。

[比較実験例 4]

実験例 3 と同一組成の触媒を Bi 原料を他の原料と同時に添加したこと以外は同様にして製造した複合酸化物触媒を用いて、実験例 4 と同様にプロピレンの酸化反応を実施した結果を表 2 に示した。

表 2

	プロピレン 転化率	アクロレイン 収率	アクリル酸 収率
実験例 4	98.5	90.6	4.5
比較実験例 4	96.6	88.8	3.8

<Mo 成分の添加時期による効果確認実験>

[実験例 5]

パラモリブデン酸アンモン 54 g を純水 250 ml に加温して溶解させる。次に硝酸第二鉄 7.18 g、硝酸コバルト 31.8 g 及び硝酸ニッケル 31.8 g を純水 60 ml に加温して溶解させる。これらの溶液を、十分に攪拌しながら徐々に混合する。

次に、シリカ 64 g を加えて、十分に攪拌する。このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で 300 °C / 1 時間の熱処理に付す。得られた触媒前駆体の粒状固体（灼熱減量：1.4 重量%）を粉砕し、パラモリブデン酸アンモン 40.1 g を純水 150 ml にアンモニア水 10 ml を加え溶解した溶液に分散する。次に、純水 40 ml にホウ砂 0.85 g 及び硝酸カリウム 0.36 g を加温下に溶解させて、上記スラリーに加える。次に、Na を 0.45 % 固溶した次炭酸ピスマス 58.1 g を加えて、攪拌混合する。

このスラリーを加熱乾燥した後、得られた粒状固体を小型成形機にて径 5 mm、高さ 4 mm の錠剤に打錠成型し、次に 500 °C / 4 時間の焼成を行って、触媒とした。

仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比を有する複合酸化物である。

Mo : Bi : Co : Ni : Fe : Na : B : K : Si = 12 : 5 : 2.5 : 2.5 : 0.4 : 0.35 : 0.2 : 0.08 : 24

調製の際のモリブデンの原子比 a_1 と a_2 は、それぞれ 6.9 と 5.1 である。

(実験例 5 のプロピレンの酸化反応条件)

複合酸化物触媒 20 ml を内径 15 mm のステンレス鋼製ナイタージャケット付反応管に充填し、プロピレン濃度 10 %、スチーム濃度 17 %、及び空気濃度 73 % の原料ガスを常圧、接触時間 1.8 秒にて通過させて、プロピレンの酸化反応を実施したところ、反応浴温 305℃にて表 3 に示す結果が得られた。

[比較実験例 5]

実験例 5 と同一組成の触媒を次のように調製した。パラモリブデン酸アンモン 94.1 g を純水 400 ml に加温して溶解させる。次に硝酸第二鉄 7.18 g、硝酸コバルト 31.8 g 及び硝酸ニッケル 31.8 g を純水 60 ml に加温して溶解させる。これらの溶液を、十分に攪拌しながら徐々に混合する。

次に、純水 40 ml にホウ砂 0.85 g 及び硝酸カリウム 0.36 g を加温下に溶解させて、上記スラリーに加える。次に、シリカ 64 g を加えて、十分に攪拌する。このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で 300℃/1 時間の熱処理に付す。得られた粒状固体を粉碎し、純水 150 ml にアンモニア水 10 ml を加え分散する。次に、Na を 0.45 % 固溶した次炭酸ビスマス 58.1 g を加えて、攪拌混合する。このスラリーを加熱乾燥した後、得られた粒状固体を小型成形機にて径 5 mm、高さ 4 mm の錠剤に打錠成型し、次に 500℃/4 時間の焼成を行って、触媒とした。このように、モリブデン成分の供給源を分けずに X、Y、Z 成分と同時に添加したこと以外は、実験例 5 と同様にして製造した複合酸化物触媒を用いて、実験例 5 と同様にプロピレンの酸化反応を実施した結果を表 3 に示した。

表 3

	プロピレン 転化率	アクロレイン 収率	アクリル酸 収率
実験例 5	99.1	90.8	4.7
比較実験例 5	95.4	87.8	3.6

<ハロゲン添加による効果確認実験>

[実験例 6]

パラモリブデン酸アンモニウム 94.1 g を純水 400 ml に加熱して溶解させた。次に、硝酸第二鉄 7.18 g、硝酸コバルト 25.8 g 及び硝酸ニッケル 38.7 g を純水 60 ml に加熱して溶解させた。この二液を十分に攪拌しながら徐々に混合した。次いで、この混合液に、ホウ砂 0.85 g 及び硝酸カリウム 0.36 g を純水 40 ml

に加温溶解させた液を加えて、十分に攪拌し、Mo等の供給源化合物の水溶液を調製した。

次に、硝酸で酸性にしたイオン交換水に硝酸ビスマス100gを溶解させた。また、炭酸ナトリウム42.0g及び塩化ナトリウム0.3gをイオン交換水に加熱して溶解させた。この二液を十分に攪拌しながら徐々に混合した。攪拌混合した後、得られた白色沈殿物を洗浄濾過し乾燥した。得られたハロゲン等を含有した次炭酸ビスマスのCl及びNa含有量はそれぞれ0.18重量%及び0.52重量%であった。

次いで、上記のMo等の供給源化合物の水溶液に、上記のハロゲン等を含有した次炭酸ビスマス粉末58.1gとシリカ64gとを加えて、攪拌混合した。

次に、このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で300℃/1時間の熱処理に付した。得られた粒状固体を小型成形機にて、径5mm、高さ4mmの錠剤に打錠成型し、次にマッフル炉にて500℃/4時間の焼成を行って複合酸化物触媒を製造した。

仕込み原料から計算される上記複合酸化物触媒の金属成分の組成比は、表4に示すとおりであった。一方、複合酸化物触媒中のCl含有量を以下の方法で測定した。その原子比を表4に示す。

この複合酸化物触媒20mlを内径15mmのステンレス鋼製ナイタージャケット付反応管に充填し、プロピレン濃度10%、スチーム濃度17%及び空気濃度73%の原料ガスを常圧にて接触時間2.3秒にて通過させて、プロピレンの酸化反応を実施した。反応温度310℃にて、表5に示す反応結果が得られた。

(Cl含有量の測定法)

燃焼吸収イオンクロマト法を用いて測定した。すなわち、分析試料に助燃剤を加え1100℃に加熱し、生成したガスを純水に吸収させて、イオンクロマトにて定量した。

[比較実験例6]

硝酸で酸性にしたイオン交換水に硝酸ビスマス100gを溶解させた。また、炭酸ナトリウム42.0gをイオン交換水に加熱して溶解させた。この二液を十分に攪拌しながら徐々に混合した。攪拌混合した後、得られた白色沈殿物を洗浄濾過し乾燥した。得られた次炭酸ビスマスのNa含有量は0.53重量%であった。

実験例6のハロゲン等を含有した次炭酸ビスマスの代わりに上記のNaを含有した次炭酸ビスマス粉末を使用した以外は、実験例6と同様にして、複合酸化物触媒を製造し、プロピレンの酸化反応を実施した。上記複合酸化物触媒の金属成分の組成比及び反応温度310℃における反応結果を、表5に示す。

〔実験例 7〕

硝酸で酸性にしたイオン交換水に硝酸ビスマス 100 g と硝酸マグネシウム 25 g とを溶解させた。また、炭酸アンモニウム 38.1 g 及び塩化アンモニウム 0.3 g をイオン交換水に加熱して溶解させた。この二液を十分に攪拌しながら徐々に混合した。攪拌混合した後、得られた白色沈殿物を洗浄濾過し乾燥した。得られたハロゲン等を含有した次炭酸ビスマスの Cl 及び Mg 含有量はそれぞれ 0.09 重量% 及び 0.83 重量% であった。

実験例 6 に記載のハロゲン等を含有した次炭酸ビスマスの代わりに上記のハロゲン等を含有した次炭酸ビスマス粉末を使用した以外は、実験例 6 と同様にして、複合酸化物触媒を製造し、プロピレンの酸化反応を実施した。上記複合酸化物触媒の金属成分の組成比及び反応温度 310℃ における反応結果を、表 5 に示す。

〔比較実験例 7〕

硝酸で酸性にしたイオン交換水に硝酸ビスマス 100 g と硝酸マグネシウム 25 g とを溶解させた。また、炭酸アンモニウム 38.1 g をイオン交換水に加熱して溶解させた。この二液を十分に攪拌しながら徐々に混合した。攪拌混合した後、得られた白色沈殿物を洗浄濾過し乾燥した。得られた Mg を含有した次炭酸ビスマスの Mg 含有量は 0.83 重量% であった。

実験例 6 に記載のハロゲン等を含有した次炭酸ビスマスの代わりに上記の Mg を含有した次炭酸ビスマス粉末を使用した以外は、実験例 6 と同様にして、複合酸化物触媒を製造し、プロピレンの酸化反応を実施した。上記複合酸化物触媒の金属成分の組成比及び反応温度 310℃ における反応結果を、表 5 に示す。

〔実験例 8〕

硝酸で酸性にしたイオン交換水に硝酸ビスマス 100 g と硝酸カルシウム 25 g とを溶解させた。また、炭酸ナトリウム 42 g 及び塩化ナトリウム 0.3 g をイオン交換水に加熱して溶解させた。この二液を十分に攪拌しながら徐々に混合した。攪拌混合した後、得られた白色沈殿物を洗浄濾過し乾燥した。得られたハロゲン等を含有した次炭酸ビスマスの Cl, Na 及び Ca 含有量はそれぞれ 0.09 重量%、0.45 重量% 及び 0.30 重量% であった。

実験例 6 に記載のハロゲン等を含有した次炭酸ビスマスの代わりに上記のハロゲン等を含有した次炭酸ビスマス粉末を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、複合酸化物触媒を製造し、プロピレンの酸化反応を実施した。上記複合酸化物触媒の金属成分の組

成比及び反応温度 310℃における反応結果を、表 5 に示す。

[実験例 9～12]

ハロゲン等を含有した次炭酸ビスマスに複合した金属種及び量並びに塩化物イオン量が表 6 に示す値となるように、ハロゲン等を含有した次炭酸ビスマスを調製した以外は、実験例 6 と同様にて表 4 に示される触媒を製造した。そして、これら触媒を用いて、実験例 6 と同条件における反応を行った。上記複合酸化物触媒の金属成分の組成比及び反応温度 310℃における反応結果を、表 5 に示す。

[比較実験例 8]

硝酸で酸性にしたイオン交換水に硝酸ビスマス 100 g と硝酸カルシウム 25 g とを溶解させた。また、炭酸ナトリウム 42 g をイオン交換水に加熱して溶解させた。この二液を十分に攪拌しながら徐々に混合した。攪拌混合した後、得られた白色沈殿物を洗浄濾過し乾燥した。得られた Ca を含有した次炭酸ビスマスの Ca 及び Na 含有量はそれぞれ 0.30 重量%、0.45 重量%であった。

実験例 6 に記載のハロゲン等を含有した次炭酸ビスマスの代わりに上記の Ca を含有した次炭酸ビスマス粉末を使用した以外は、実験例 6 と同様にして、複合酸化物触媒を製造し、プロピレンの酸化反応を実施した。上記複合酸化物触媒の金属成分の組成比及び反応温度 310℃における反応結果を、表 5 に示す。

(結果)

実験例 5 と比較実験例 6 との結果から明らかなように、C1 を複合酸化物触媒に加えることによって、選択率に影響を与えることなく、プロピレン転化率を 0.3% 向上させることができた。

また、実験例 7 と比較実験例 7 との結果から明らかなように、C1 を複合酸化物触媒に加えることによって、選択率の低下を抑制しつつプロピレン転化率を 0.8% 向上させることができたので、合計収率を 0.4% 向上させることができた。

さらに、実験例 8 と比較実験例 8 との結果から明らかなように、C1 を複合酸化物に加えることによって、選択率を 0.3% 向上させ、プロピレン転化率を 0.2% 向上させることができたので、合計収率を 0.5% 向上させることができた。

さらにまた、実験例 8 と同様の効果が実験例 9～12 でも確認された。

表 4

	触媒組成 (原子比)														
	Mo	Bi	Co	Ni	Fe	Na	Mg	Ca	Zn	Ce	Sm	B	K	Cl	Si
実験例 6	12	5	2	3	0.4	0.4	—	—	—	—	—	0.2	0.08	0.02	24
実験例 7	12	5	2	3	0.4	0.1	0.4	—	—	—	—	0.2	0.08	0.01	24
実験例 8	12	5	2	3	0.4	0.35	—	0.1	—	—	—	0.2	0.08	0.01	24
実験例 9	12	5	2	3	0.4	0.35	0.2	—	—	—	—	0.2	0.08	0.01	24
実験例 10	12	5	2	3	0.4	0.35	—	—	0.06	—	—	0.2	0.08	0.01	24
実験例 11	12	5	2	3	0.4	0.35	—	—	—	0.03	—	0.2	0.08	0.01	24
実験例 12	12	5	2	3	0.4	0.35	—	—	—	—	0.03	0.2	0.08	0.01	24
比較実験例 6	12	5	2	3	0.4	0.4	—	—	—	—	—	0.2	0.08	—	24
比較実験例 7	12	5	2	3	0.4	0.1	0.4	—	—	—	—	0.2	0.08	—	24
比較実験例 8	12	5	2	3	0.4	0.35	—	0.1	—	—	—	0.2	0.08	—	24

表 5

	プロピレン 転化率	アクロレイン 選択率	アクリル酸 選択率	アクロレイン 収率	アクリル酸 収率	合計 収率
実験例 6	99.0	91.9	4.6	91.0	4.6	95.6
実験例 7	98.9	92.9	2.4	91.9	2.4	94.3
実験例 8	99.2	92.2	4.3	91.5	4.3	95.8
実験例 9	99.2	92.7	3.6	92.0	3.6	95.6
実験例 10	99.0	93.5	2.9	92.6	2.9	95.5
実験例 11	99.3	91.9	4.2	91.3	4.2	95.5
実験例 12	99.2	91.7	4.3	91.0	4.3	95.3
比較実験例 6	98.7	91.9	4.5	90.7	4.4	95.1
比較実験例 7	98.1	91.6	4.1	89.9	4.0	93.9
比較実験例 8	98.9	91.7	4.7	90.7	4.6	95.3

表 6

	Cl含有量 (重量%)	Na含有量 (重量%)	Q成分	
			種類	含有量 (重量%)
実験例 9	0.09	0.45	Mg	0.3
実験例 10	0.09	0.45	Zn	0.3
実験例 11	0.06	0.45	Ce	0.3
実験例 12	0.06	0.45	Sm	0.3

<Mo/Si一体化分散液の使用による効果確認実験>

[実験例 13]

パラモリブデン酸アンモニウム 94.1 g を純水 400 ml に加熱して溶解させた。
次に、アエロジル（日本アエロジル社製）64 g を純水 256 ml に加えて攪拌した。

この二液を徐々に混合し、淡黄色を呈するまで十分に攪拌し、水分散液を得た。次に、硝酸第二鉄 8.97 g、硝酸コバルト 32.3 g および硝酸ニッケル 32.3 g をイオン交換水 60 ml に加熱して溶解し、前記水分散液に徐々に混合し攪拌した。この混合液に、ホウ砂 1.69 g および硝酸カリウム 0.45 g をイオン交換水 40 ml に加温溶解させた液を加えて、十分に攪拌した。

次に、硝酸で酸性にしたイオン交換水に硝酸ビスマス 100 g を溶解させた。また、炭酸ナトリウム 42.0 g をイオン交換水に加熱して溶解させた。この二液を十分に攪拌しながら徐々に混合した。攪拌混合した後、得られた白色沈殿物を洗浄濾過し乾燥した。得られた次炭酸ビスマスの Na 含有量は 0.53 重量%であった。

上記の Na を 0.53 重量%複合した白色の次炭酸ビスマス 34.7 g を上記混合液に加えて、攪拌混合する。次に、このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で 300℃/1 時間の熱処理に付した。得られた粒状固体を小型成形機にて、径 5 mm、高さ 4 mm の錠剤に打錠成型し、次にマッフル炉にて 500℃/4 時間の焼成を行って触媒とした。

仕込み原料から計算される触媒の金属成分の組成比は、下記のとおりであった。

Mo : Bi : Co : Ni : Fe : Na : B : K : Si = 12 : 3 : 2.5 : 2.5 : 0.5 : 0.4 : 0.4 : 0.1 : 24

この触媒 20 ml を内径 15 mm のステンレス鋼製ナイタージャケット付反応管に充填し、プロピレン濃度 10%、スチーム濃度 17% および空気濃度 73% の原料ガスを常圧にて接触時間 2.0 秒にて通過させて、プロピレンの酸化反応を反応温度 310℃にて実施し、表 7 に示す反応結果が得られた。

[比較実験例 9]

パラモリブデン酸アンモニウム 94.1 g をイオン交換水 400 ml に加熱して溶解させた。次に、硝酸第二鉄 8.97 g、硝酸コバルト 32.3 g 及び硝酸ニッケル 32.3 g をイオン交換水 60 ml に加熱して溶解させた。この二液を十分に攪拌しながら徐々に混合した。この混合液に、ホウ砂 1.69 g および硝酸カリウム 0.45 g をイオン交換水 40 ml に加温溶解させた液を加えて、十分に攪拌した。次に、実験例 13 で用いた Na を 0.53 重量%複合した白色の次炭酸ビスマス 58.1 g を加え、更にアエロジル（日本アエロジル社製）64 g を純水 256 ml に加えて攪拌した液を添加し、攪拌混合した。

次に、このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で 300℃/1 時間の熱処理に付

した。得られた粒状固体を小型成形機にて、径 5 mm、高さ 4 mm の錠剤に打錠成型し、次にマッフル炉にて 500℃/4 時間の焼成を行って触媒とした。仕込み原料から計算される触媒の金属成分の組成比は、次の通りであった。

Mo : Bi : Co : Ni : Fe : Na : B : K : Si = 12 : 3 : 2.5 : 2.5 : 0.5 : 0.4 : 0.4 : 0.1 : 24

この触媒 20 ml を内径 15 mm のステンレス鋼製ナイタージャケット付反応管に充填し、プロピレン濃度 10 %、スチーム濃度 17 % および空気濃度 73 % の原料ガスを常圧にて接触時間 2.0 秒にて通過させて、プロピレンの酸化反応を反応温度 310℃にて実施し、表 7 に示す反応結果が得られた。

表 7

	プロピレン 転化率 (%)	アクロレイン 選択率 (%)	アクリル酸 選択率 (%)	アクロレイン 収率 (%)	アクリル酸 収率 (%)	合計 収率 (%)
実験例 13	98.6	93.7	3.4	92.4	3.4	95.8
比較実験例 9	98.1	94.5	2.5	92.7	2.5	95.2

(結果)

実験例 13 と比較実験例 9 との結果から明らかなように、所定の Mo/Si 一体化分散液を用いることにより、プロピレン転化率を 0.5 % 程度向上させることができたと共に、アクロレイン選択率及びアクリル酸選択率の合計を 0.1 % 程度向上させ、合計収率を 0.6 % 向上させることができた。

<凝集粒子を分散処理した場合の効果確認実験>

[実験例 14]

パラモリブデン酸アンモニウム 94.1 g をイオン交換水 400 ml に加熱して溶解させた。次に、硝酸第二鉄 8.97 g、硝酸コバルト 32.3 g および硝酸ニッケル 32.3 g をイオン交換水 60 ml に加熱して溶解させた。この二液を十分に攪拌しながら徐々に混合した。この混合液に、アエロジル（日本アエロジル社製）64 g を加えて攪拌した。得られた水性懸濁液を、ホモジナイザー（ヤマト社製 LK-21）にて 20 分間分散処理した。分散処理後の分散液中の凝集粒子の平均粒子径は 0.6 μm であった。なお、この分散液中の凝集粒子の平均粒子径は、セイシン企業社製 LMS-24 に

て測定した。

次に、硝酸で酸性にしたイオン交換水に硝酸ピスマス 100 g を溶解させた。また、炭酸ナトリウム 42.0 g をイオン交換水に加熱して溶解させた。この二液を十分に攪拌しながら徐々に混合した。攪拌混合した後、得られた白色沈殿物を洗浄濾過し乾燥した。得られた Na を含有した次炭酸ピスマスの Na 含有量は 0.53 重量%であった。

次いで、上記分散処理後の水性懸濁液に、ホウ砂 1.69 g および硝酸カリウム 0.45 g をイオン交換水 40 ml に加温溶解させた液を加えて、十分に攪拌し、更に上記の Na を含有した次炭酸ピスマス 34.7 g を加えて、大気圧下で十分に攪拌混合した。次に、このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で 300℃/1 時間の熱処理に付した。得られた粒状固体を小型成形機にて、径 5 mm、高さ 4 mm の錠剤に打錠成型し、次にマッフル炉にて 500℃/4 時間の焼成を行って複合酸化物触媒を得た。

仕込み原料から計算される上記複合酸化物触媒の金属成分の組成比は、以下のとおりであった。

Mo : Bi : Co : Ni : Fe : Na : B : K : Si = 12 : 3 : 2.5 : 2.5 : 0.5 : 0.4 : 0.4 : 0.1 : 24

この複合酸化物触媒 20 ml を内径 15 mm のステンレス鋼製ナイタージャケット付反応管に充填し、プロピレン濃度 10%、スチーム濃度 17% および空気濃度 73% の原料ガスを常圧にて接触時間 2.0 秒にて通過させて、プロピレンの酸化反応を実施した。反応温度 310℃にて、表 8 に示す反応結果が得られた。

[比較実験例 10]

ホモジナイザー（ヤマト社製 LK-21）による分散処理を行わなかった以外は、実験例 14 と同様にして、複合酸化物触媒を製造し、プロピレンの酸化反応を実施した。仕込み原料から計算される上記複合酸化物触媒の金属成分の組成比は、以下のとおりであった。

Mo : Bi : Co : Ni : Fe : Na : B : K : Si = 12 : 3 : 2.5 : 2.5 : 0.5 : 0.4 : 0.4 : 0.1 : 24

また、反応温度 310℃における反応結果は下記のとおりであった。

(結果)

実験例 14 と比較実験例 10 に示される結果から明らかなように、分散処理を行うことにより、アクロレイン選択率及びアクリル酸選択率をほぼ維持したまま、プロピレン転化率を 0.9% 程度向上させることができたので、合計収率を 0.7% 程度向上させ

ることができた。

表 8

	プロピレン 転化率 (%)	アクロレイン 選択率 (%)	アクリル酸 選択率 (%)	アクロレイン 収率 (%)	アクリル酸 収率 (%)	合計 収率 (%)
実験例 14	98.5	92.3	4.7	90.9	4.6	95.5
比較実験例10	97.6	92.5	4.6	90.3	4.5	94.8

<ヒュームドシリカを分散処理した場合の効果確認実験>

[実験例 15]

アエロジル（日本アエロジル社製）320 gをイオン交換水1280 mlに加えて懸濁した液を、ホモジナイザー（ヤマト社製LK-21）にて20分間分散処理した。分散処理後のヒュームドシリカ分散液の平均粒径は0.3 μmであった。なお、ヒュームドシリカ分散液の平均粒径は、セイシン企業社製LMS-24にて測定した。

パラモリブデン酸アンモニウム94.1 gをイオン交換水400 mlに加熱して溶解させた。次に、硝酸第二鉄8.97 g、硝酸コバルト32.3 gおよび硝酸ニッケル32.3 gをイオン交換水60 mlに加熱して溶解させた。この二液を十分に攪拌しながら徐々に混合した。この混合液に、ホウ砂1.69 gおよび硝酸カリウム0.45 gをイオン交換水40 mlに加熱溶解させた液を加えて、十分に攪拌した。

次に、硝酸で酸性にしたイオン交換水に硝酸ビスマス100 gを溶解させた。また、炭酸ナトリウム42.0 gをイオン交換水に加熱して溶解させた。この二液を十分に攪拌しながら徐々に混合した。攪拌混合した後、得られた白色沈殿物を洗浄濾過し乾燥した。得られたNaを含有した次炭酸ビスマスのNa含有量は0.53重量%であった。

次いで、得られたNaを含有した次炭酸ビスマス34.7 g及び上記ヒュームドシリカ分散液320 gを、上記の供給源化合物の水溶液に加えて、攪拌混合した。次に、このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で300℃/1時間の熱処理に付す。得られた粒状固体を小型成形機にて、径5 mm、高さ4 mmの錠剤に打錠成型し、次にマッフル炉にて500℃/4時間の焼成を行って複合酸化物触媒を得た。

仕込み原料から計算される上記複合酸化物触媒の金属成分の組成比は、以下のとおりであった。

Mo : Bi : Co : Ni : Fe : Na : B : K : Si = 12 : 3 : 2.5 : 2.5 : 0.5 : 0.4 : 0.4 : 0.1 : 24

この複合酸化物触媒 20 ml を内径 15 mm のステンレス鋼製ナイタージャケット付反応管に充填し、プロピレン濃度 10 %、スチーム濃度 17 % および空気濃度 73 % の原料ガスを常圧にて接触時間 2.0 秒にて通過させて、プロピレンの酸化反応を実施した。反応温度 310 °C にて、表 9 に示す反応結果が得られた。

[比較実験例 11]

アエロジル（日本アエロジル社製）320 g をイオン交換水 1280 ml に加えて懸濁した。懸濁液の平均粒径は 52 μm であった。

Si の供給源化合物として、上記のアエロジルの懸濁液を用いた以外は、実験例 15 と同様にして、複合酸化物触媒を製造し、プロピレンの酸化反応を実施した。仕込み原料から計算される上記複合酸化物触媒の金属成分の組成比は、以下のとおりであった。

Mo : Bi : Co : Ni : Fe : Na : B : K : Si = 12 : 3 : 2.5 : 2.5 : 0.5 : 0.4 : 0.4 : 0.1 : 24

また、反応温度 310 °C における反応結果は表 9 に示すとおりであった。

[比較実験例 12]

Si の供給源化合物として、アエロジル（日本アエロジル社製）粉末 64 g を用いた以外は、実験例 15 と同様にして、複合酸化物触媒を製造し、プロピレンの酸化反応を実施した。仕込み原料から計算される上記複合酸化物触媒の金属成分の組成比は、以下のとおりであった。

Mo : Bi : Co : Ni : Fe : Na : B : K : Si = 12 : 3 : 2.5 : 2.5 : 0.5 : 0.4 : 0.4 : 0.1 : 24

また、反応温度 310 °C における反応結果は表 9 に示すとおりであった。

表 9

	プロピレン 転化率 (%)	アクロレイン 選択率 (%)	アクリル酸 選択率 (%)	アクロレイン 収率 (%)	アクリル酸 収率 (%)	合計 収率 (%)
実験例 15	99.0	95.2	1.6	94.2	1.6	95.8
比較実験例 11	98.0	94.7	2.4	92.8	2.4	95.2
比較実験例 12	97.9	95.2	2.1	93.2	2.1	95.3

(結果)

実験例 15 と比較実験例 11 及び 22 との結果から明らかなように、所定のヒュームドシリカを用いることにより、アクロレイン選択率及びアクリル酸選択率をほぼ維持したまま、プロピレン転化率を 1.0 ~ 1.1 % 向上させることができたので、合計収率

を 0.5 ～ 0.6 % 向上させることができた。

発明の効果

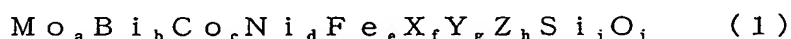
以上のように、この発明によれば、プロピレン、イソブテン又はターシャリーブタノールからアクロレイン又はメタクロレインを製造する気相接触酸化反応、プロピレン又はイソブテンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する気相接触アンモ酸化反応、及びブテンからブタジエンを製造する気相接触酸化的脱水素反応等の選択的反応に用いられる触媒として、原料転化率や選択率等の触媒性能がより向上した触媒を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. モリブデンおよびビスマスを含有するオレフィン酸化用の複合酸化物触媒において、その比表面積が $5 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、その細孔容積が $0.2 \sim 0.7 \text{ cc/g}$ の範囲内にあり、かつ、その細孔径分布において細孔径（直径）が $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$ に存在する細孔により占められる細孔容積は全細孔容積のうちの30%以上、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ に存在する細孔により占められる細孔容積は全細孔容積のうちの20%以上および細孔径直径が $0.03 \mu\text{m}$ より小さい割合が10%以下の分布を有することを特徴とする複合酸化物触媒。

2. プロピレン、イソブテン又はターシャリーブタノールからアクロレイン又はメタクロレインを製造する気相接触酸化反応、プロピレン又はイソブテンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する気相接触アンモ酸化反応、及びブテンからブタジエンを製造する気相接触酸化的脱水素反応のいずれかの反応に使用され、かつ、Mo、Bi及びハロゲンを成分元素として含有した複合酸化物触媒。

3. 下記一般式（1）で表される請求項1又は2記載の複合酸化物触媒。



（式中、Xはマグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、亜鉛（Zn）、セリウム（Ce）、サマリウム（Sm）及びハロゲンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Yはナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）、セシウム（Cs）及びタリウム（Tl）からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Zはホウ素（B）、リン（P）、砒素（As）及びタングステン（W）からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。また、 $a \sim j$ はそれぞれの元素の原子比を表わし、 $a = 12$ のとき、 $b = 0.5 \sim 7$ 、 $c = 0 \sim 10$ 、 $d = 0 \sim 10$ （但し $c + d = 1 \sim 10$ ）、 $e = 0.05 \sim 3$ 、 $f = 0 \sim 2$ 、 $g = 0.04 \sim 2$ 、 $h = 0 \sim 3$ 、 $i = 5 \sim 48$ の範囲にあり、また j は他の元素の酸化状態を満足させる数値である。）

4. プロピレンを酸化してアクロレイン及び／又はアクリル酸を製造する際に用いられる請求項1～3のいずれかに記載の複合酸化物触媒。

5. 上記のハロゲンはClである請求項1～4のいずれかに記載の複合酸化物触媒。

6. 上記ハロゲンの含有量は、12原子量のMoに対して、 $0.0005 \sim 0.5$ 原子量である請求項1～5のいずれかに記載の複合酸化物触媒。

7. 各成分元素の供給源化合物の水性系での一体化及び加熱を含む工程を経て請求項3に記載の複合酸化物触媒を製造する方法において、モリブデン供給源化合物の少なくとも一部として、モリブデン含有化合物とケイ素含有化合物とを水性系での一体化を行って得られる水分散液を用いることを特徴とする複合酸化物触媒の製造方法。

8. 各成分元素の供給源化合物の水性系での一体化及び加熱を含む工程を経て請求項3に記載の複合酸化物触媒を製造する方法において、モリブデン、鉄、ニッケル又はコバルトの少なくとも一つ、及びケイ素を含む原料塩水溶液又はこれを乾燥して得た乾燥物を加熱処理する触媒前駆体製造工程と、該触媒前駆体及びビスマス化合物を水性溶媒中で一体化し、乾燥し、焼成する触媒製造工程とを有することを特徴とする複合酸化物触媒の製造方法。

9. 触媒前駆体の灼熱減量が、0.5～5重量%であることを特徴とする請求項8に記載の複合酸化物触媒の製造方法。

$$\text{灼熱減量 (\%)} = [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100$$

W_0 : 触媒前駆体を150℃で3時間乾燥して付着水分を除いたものの重量 (g)

W_1 : 付着水分を除いた前記触媒前駆体を更に500℃で2時間熱処理した後の重量 (g)

10. 各成分元素の供給源化合物の水性系での一体化及び加熱を含む工程を経て請求項3に記載の複合酸化物触媒を製造する方法において、モリブデンの全原子比 (a) の内の一部の原子比 (a_1) 相当のモリブデン、鉄、ニッケル又はコバルトの少なくとも一つ、及びケイ素を含む原料塩水溶液又はこれを乾燥して得た乾燥物を加熱処理して触媒前駆体を製造する前工程を経た後、該触媒前駆体とモリブデンの全原子比 (a) から前記 a_1 を差し引いた残りの原子比 (a_2) 相当のモリブデンとビスマス化合物とを水性溶媒とともに一体化し、乾燥、焼成する後工程を経て調製することを特徴とする複合酸化物触媒の製造方法。

11. a_1 が $1 < a_1 / (c + d + e) < 3$ であり、 a_2 が $0 < a_2 / b < 8$ であることを特徴とする請求項10に記載の複合酸化物触媒の製造方法。

12. ケイ素の供給源化合物を加えた水性懸濁液中の凝集粒子に分散処理を施すことを特徴とする請求項10に記載の複合酸化物触媒の製造方法。

13. 水性懸濁液中の凝集粒子の平均粒子径が0.1～10 μm であることを特徴とする請求項12に記載の複合酸化物触媒の製造方法。

14. モリブデン供給源化合物の10～100重量%が、モリブデン含有化合物とケイ素含有化合物とを水性系での一体化を行って得られる水分散液であることを特徴とする請求項7～13のいずれかに記載の複合酸化物触媒の製造方法。
15. ケイ素含有化合物がヒュームドシリカであることを特徴とする請求項7～14のいずれかに記載の複合酸化物触媒の製造方法。
16. ヒュームドシリカの1次粒子平均径が15～50nmであることを特徴とする請求項15に記載の複合酸化物触媒の製造方法。
17. 触媒前駆体製造工程における加熱温度が200～400℃であることを特徴とする請求項8～16のいずれかに記載の複合酸化物触媒の製造方法。
18. 触媒前駆体及びビスマス化合物を水性溶媒中で一体化するに際し、アンモニア水を添加することを特徴とする請求項8～17のいずれかに記載の複合酸化物触媒の製造方法。
19. X、Y、及びZの各成分を触媒製造工程において添加することを特徴とする請求項8～17のいずれかに記載の複合酸化物触媒の製造方法。
20. 触媒製造工程における焼成温度が450～650℃の範囲であることを特徴とする請求項8～19のいずれかに記載の複合酸化物触媒の製造方法。
21. 少なくともモリブデン及びケイ素を含有する複合酸化物触媒を、各成分元素の供給源化合物の水性系での一体化及び加熱を含む工程によって製造する際に、ケイ素の供給源化合物の少なくとも一部としてヒュームドシリカを用い、このヒュームドシリカを予め水性分散媒中で凝集粒子に分散処理を施し、平均粒径0.1～5 μ mに分散させた状態で供給する請求項7～14、17～20のいずれかに記載の複合酸化物触媒の製造方法。
22. ケイ素の供給源化合物の40～100重量%が上記ヒュームドシリカである請求項21に記載の複合酸化物触媒の製造方法。
23. 上記の分散処理を施したヒュームドシリカの一次平均粒径が15～50nmである請求項21又は22に記載の複合酸化物触媒の製造方法。
24. ビスマスの供給源として、酸化ビスマス又は次炭酸ビスマスの少なくとも一方を用い、450～650℃で加熱処理することを特徴とする請求項7～23のいずれかに記載の複合酸化物触媒の製造方法。

25. ビスマスの供給源として、所要のナトリウムの少なくとも一部を固溶した次炭酸ビスマスを用いることを特徴とする請求項7～23のいずれかに記載の複合酸化物触媒の製造方法。

26. ビスマスの供給源として、X成分の少なくとも一部を含むビスマスとXとの複合炭酸塩化合物を用いることを特徴とする請求項7～23のいずれかに記載の複合酸化物触媒の製造方法。

27. ビスマスの供給源として、所要のナトリウム及びX成分のそれぞれ少なくとも一部を含むビスマスとナトリウムとXとの複合炭酸塩化合物を用いることを特徴とする請求項7～23のいずれかに記載の複合酸化物触媒の製造方法。

28. 請求項7～27のいずれかに記載の方法により製造された複合酸化物触媒を用いることを特徴とする、プロピレンを原料とするアクロレイン及び／又はアクリル酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J23/88, 27/132, C07C27/14, 45/35, 47/22, 51/25, 57/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J23/88, 27/132, C07C27/14, 45/35, 47/22, 51/25, 57/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-109345 A (Degussa AG.), 09 May, 1991 (09.05.91), Claims; examples 2 to 4, 6; comparative example 1	1, 3, 4, 7, 14-16, 21-23, 28
Y	& EP 417723 A & US 5072052 A & DE 3930534 A & AU 9062407 A & CN 1050181 A & BR 9004582 A	8-13, 17-20, 24-27
X	JP 3-109946 A (Degussa AG.), 09 May, 1991 (09.05.91), Claims; examples 1, 3 to 5, 7; comparative	1, 3, 4, 7, 14-16, 21-23, 28
Y	example 2 & EP 417722 A & US 5082819 A & DE 3930533 A & AU 9062459 A & CN 1050340 A & BR 9004581 A	8-13, 17-20, 24-27

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 January, 2003 (23.01.03)	Date of mailing of the international search report 04 February, 2003 (04.02.03)
--	--

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11703

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-227140 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 10 September, 1990 (10.09.90), Claims; example 8; comparative example 2 (Family: none)	2, 4-6
Y	JP 60-28824 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 14 February, 1985 (14.02.85), Claims; examples & DE 3338380 A & US 4537874 A & FR 2534904 A	8-13, 17-20
Y	JP 62-234548 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 14 October, 1987 (14.10.87), Claims; examples & EP 239070 A & US 4803190 A & SU 1598858 A & CN 87102247 A	24-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11703

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The "technical feature" of claim 1 relates to "a composite oxide catalyst for the oxidation of an olefin comprising Mo and Bi" which has specific values for a specific surface area, a pore volume and a pore diameter distribution, and the "technical feature" of claim 2 relates to "a composite oxide catalyst which comprises Mo, Bi and a halogen as components". And, the invention according to claim 1 and the invention according to claim 2 has a common constitution only in "a composite oxide catalyst" for the vapor phase catalytic oxidation, vapor phase catalytic ammoxidation or vapor phase catalytic oxidative dehydrogenation, which (continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒

No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11703

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

constitution has been known to the public. There is no common technical problems having been not solved and no common main matters between the above two inventions. Accordingly, there is no technical relationship between claim 1 and claim 2 involving one or more of the same or corresponding special technical features, and therefore, the two claims are not so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ B01J23/88、27/132、 C07C27/14、45/35、47/22、51/25、57/05		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ B01J23/88、27/132、 C07C27/14、45/35、47/22、51/25、57/05		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 3-109345 A (テグッサ・アクチエングゼルシャフト) 1991.05.09、特許請求の範囲、実施例2-4、6、比較例1	1, 3, 4, 7, 14-16, 21-23, 28
Y	& EP 417723 A & US 5072052 A & DE 3930534 A & AU 9062407 A & CN 1050181 A & BR 9004582 A	8-13, 17-20, 24-27
X	JP 3-109946 A (テグッサ・アクチエングゼルシャフト) 1991.05.09、特許請求の範囲、実施例1、3-5、7、比較例2	1, 3, 4, 7, 14-16, 21-23, 28
Y	& EP 417722 A & US 5082819 A & DE 3930533 A & AU 9062459 A & CN 1050340 A & BR 9004581 A	8-13, 17-20, 24-27
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 23.01.03	国際調査報告の発送日 04.02.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井上 雅博 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 8516 印

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 . 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2-227140 A (三菱レイヨン株式会社) 1990. 09. 10、特許請求の 範囲、実施例 8、比較例 2 (ファミリーなし)	2, 4-6
Y	JP 60-28824 A (日本触媒化学工業株式会社) 1985. 02. 14、特許請 求の範囲、実施例 & DE 3338380 A & US 4537874 A & FR 2534904 A	8-13, 17-20
Y	JP 62-234548 A (三菱油化株式会社) 1987. 10. 14、特許請求の範 囲、実施例 & EP 239070 A & US 4803190 A & SU 1598858 A & CN 87102247 A	24-27

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1の「技術的特徴」は「モリブデン及びビスマスを含むオレフィン酸化用の複合酸化物触媒」において、特定の比表面積、細孔容積、細孔径分布を有する触媒に関するものであり、請求の範囲2の「技術的特徴」は「Mo、Bi及びハロゲンを含む成分元素として含有した複合酸化物触媒」に関するものである。そして、請求の範囲1に係る発明と請求の範囲2に係る発明とは、オレフィン酸化の一種であるプロピレン、イソブテン、ブテンからの気相接触酸化、気相接触アンモ酸化、気相接触酸化的脱水素用の「モリブデン及びビスマスを有する複合酸化物触媒」という点でのみ構成が共通するものの、このような構成はすでに公知であり、両者の間に共通する未解決の技術的課題も、共通する主要部も存在しない。したがって、請求の範囲1と請求の範囲2とは、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係がなく、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。